

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑪ DE 30 04 903 A 1

⑲ Aktenzeichen:  
⑳ Anmeldetag:  
㉑ Offenlegungstag:

P 30 04 903.7  
9. 2. 80  
20. 8. 81

⑮ Int. Cl. 3:  
C 08 L 63/00

C 09 D 3/58  
C 08 J 3/24  
C 08 K 5/34

㉒ Anmelder:  
Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

㉓ Erfinder:  
Gras, Dipl.-Chem. Dr., Rainer, 4690 Herne, DE; Schott,  
Dipl.-Chem. Dr., Ansgar, 4630 Bochum, DE; Wolf,  
Dipl.-Chem. Dr., Elmar, 4690 Herne, DE

㉔ Formkörper- und Überzugsmassen

DE 30 04 903 A 1

ORIGINAL INSPECTED

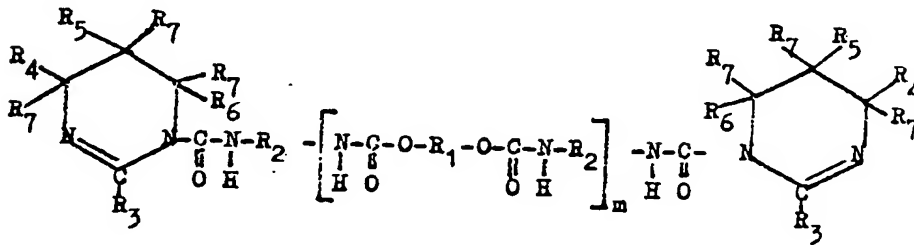
O.Z. 3611-H

## Patentansprüche:

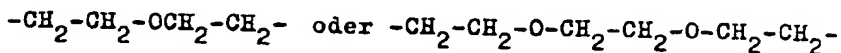
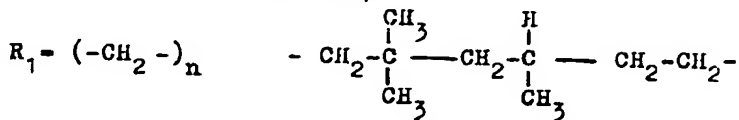
## 1. Formkörper- und Überzugsmassen, die aus

a) 1,2-Epoxidverbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül,

5 b) mit Tetrahydropyrimidinen blockierten Diisocyanaten der allgemeinen Formel



worin

 $m = 0, 1; n = 2 - 12;$ 

$R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  = gleich oder verschieden, H, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl

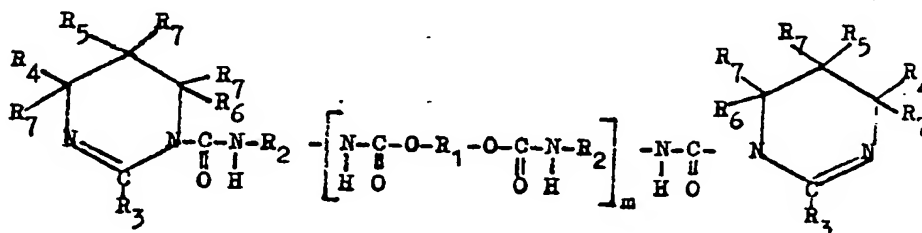
$R_4/R_5$  bzw.  $R_5/R_6$  = gegebenenfalls gemeinsame Ringglieder eines Cycloalkylringes

$R_2$  = aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff-Res:  
und

- c) Härungskatalysatoren bestehen, wobei b), bezogen auf die Gesamtmasse in Mengen von 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 6-12 Gew.-% und c), bezogen auf a), zu 0,05 - 10 Gew.-% vorhanden sind.

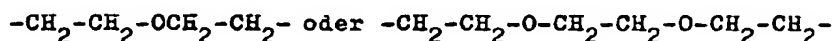
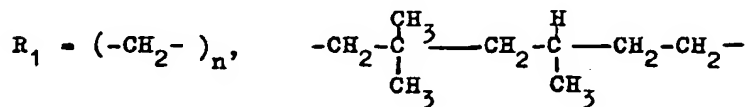
2. Verfahren zur Herstellung von Formkörper- und Überzugsmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei erhöhter Temperatur

- a) 1,2-Epoxidverbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül  
b) mit Tetrahydropyrimidinen blockierte Diisocyanate der allgemeinen Formel



worin

$m = 0, 1$ ;  $n = 2 - 12$ ;



$R_4/R_5$  bzw.  $R_5/R_6$  = gegebenenfalls gemeinsame Ringglieder eines Cycloalkylringes

$R_2$  = aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff-Res:

- c) Härungskatalysatoren umgesetzt werden, wobei b), bezogen auf die Gesamtmasse in Mengen von 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 6-12 Gew.-% und c), bezogen auf a), zu 0,05 - 10 Gew.-% eingesetzt werden.

3. Formkörper- und Überzugsmassen nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des mit Tetrahydro-  
pyrimidinen blockierten Diisocyanats durch andere  
bekannte Epoxidhärter aus der Gruppe der Polyamine,  
5 Aminoamide, Polyaminoamide und Dicyandiamid  
ersetzt ist.
4. Verfahren zur Herstellung von Formkörper- und Überzugsmassen  
nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man  
einen Teil des mit Tetrahydropyrimidinen blockierten  
10 Diisocyanats durch andere bekannte Epoxidhärter aus der  
Gruppe der Polyamine, Aminoamide, Polyaminoamide  
und Dicyandiamid ersetzt.

7472/41-lö/r1

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG  
-RSP PATENTE-

-X-

O.Z. 3611-H

Formkörper- und Überzugsmassen

Es besteht großes Interesse an Epoxid-Härtern, deren Epoxid-Gemische bei Raumtemperatur lagerstabil sind und bei höheren Temperaturen schnell aushärten.

- 5 Dicyandiamid und Polycarbonsäureanhydride sind die häufigsten eingesetzten Epoxidharz-Heißhärter. Sowohl die Polycarbonsäureanhydrid- wie auch die Dicyandiamid/Epoxid-Gemische sind bei Raumtemperatur nahezu unbegrenzt lagerstabil; sie haben allerdings den Nachteil, daß zu ihrer Aushärtung zu hohe Temperaturen
- 10 bzw. zu lange Härnungszeiten benötigt werden. In der DE-OS 22 48 776 wurde als wesentlicher technischer Fortschritt festgestellt, daß bei Verwendung von Imidazolin-Derivaten als Härter in Epoxidharz-Pulver-Lacken die erforderlichen Härtingstemperaturen und -zeiten wesentlich niedriger bzw. kürzer sind als bei
- 15 mit gebräuchlichen Härtern formulierten Pulver-Lacksystemen. Diese Imidazolin/Epoxid-Gemische haben leider nur eine bei Raumtemperatur begrenzte Lagerstabilität. Man erreicht bei Epoxid/Härter-Gemischen sowohl sehr gute Lagerstabilität bei Raumtemperatur als auch schnelle Aushärtung bei höheren Tem-
- 20 peraturen, wenn man als Härter aromatische Polyisocyanate verwendet, deren NCO-Gruppen mit Phenol blockiert sind. Nachteilig bei diesen Gemischen ist, daß bei ihrem Aushärten das stark geruchsbelästigende Phenol freigesetzt wird. Durch das beim Aushärten dieser Gemische freiwerdende Phenol ist gleichzeitig
- 25 ihr Einsatzgebiet auf dünne Beschichtungen begrenzt.

130034/0099

BAD ORIGINAL

- 2 -

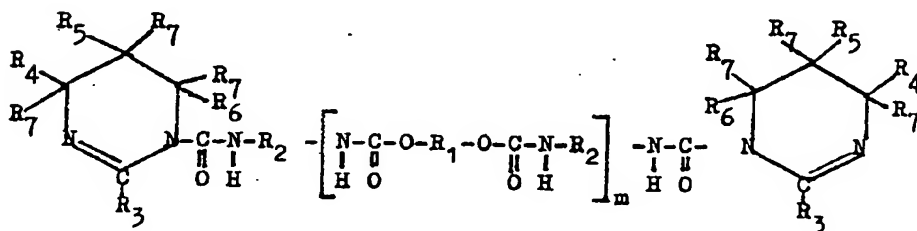
O.Z.3611-H

Es wurde nun gefunden, daß mit Tetrahydropyrimidinen blockierte aliphatische Polyisocyanate in überraschender Weise die wichtigsten vorteilhaften Eigenschaften der oben aufgeführten Härtungsmittel in sich vereinigen ohne deren Nachteile aufzuweisen.

5 Gegenstand der Erfindung sind daher Formkörper- und Überzugmassen, die aus

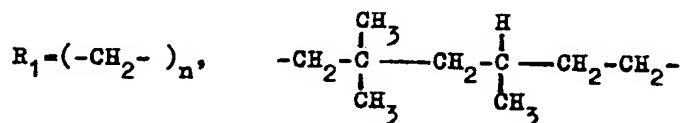
a) 1,2-Epoxidverbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül

b) mit Tetrahydropyrimidinen blockierten Diisocyanaten der  
10 allgemeinen Formel



worin

$m = 0, 1$  ;  $n = 2 - 12$  ;



15  $-CH_2-CH_2-OCH_2-CH_2-$  oder  $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$

$R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  - gleich oder verschieden, H, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl

$R_4/R_5$  bzw.  $R_5/R_6$  = gegebenenfalls gemeinsame Ringglieder eines Cycloalkylringes

$R_2$  = aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff-Rest bedeutet und

- 5 c) Härtungskatalysatoren bestehen, wobei b), bezogen auf die Gesamtmasse in Mengen von 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 6-12 Gew.-% und c), bezogen auf a), zu 0,05 - 10 Gew.-% vorhanden sind.

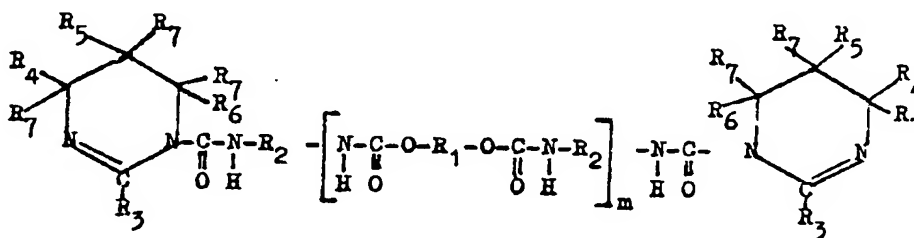
Der Einsatz der vorstehenden mit Tetrahydropyrimidinen blockierten Diisocyanate führt neben der verbesserten Lagerbeständigkeit noch  
10 zu weiteren Vorteilen. So entstehen beispielsweise beim Härten (bei höheren Temperaturen) keine gasförmigen Spaltprodukte. Ferner ergeben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im ausgehärteten Zustand Formkörper und Überzüge mit sehr guter Wärmeformbeständigkeit. Auch zeigen die aus den erfindungsgemäßen mit Tetrahydropy-  
15 rimidinen blockierten Diisocyanat /Epoxid-Gemische bei der Herstellung von Filmen einen hervorragenden Verlauf.

Die 1,2-Epoxidverbindungen und die mit Tetrahydropyrimidinen blockierten Diisocyanate werden in solchen Mengen verwendet, daß  
20 auf die Gesamtmenge des Epoxidharzes 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 6 - 12 Gew.-% des blockierten Diisocyanats eingesetzt werden.

Einen Teil des mit Tetrahydropyrimidinen blockierten Diisocyanats kann man auch durch andere bekannte Epoxidharzhärter aus der Gruppe der Polyamine, Polyamide, Aminoamide, Polyaminoamide oder Dicyandiamid, ersetzen.

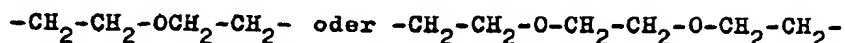
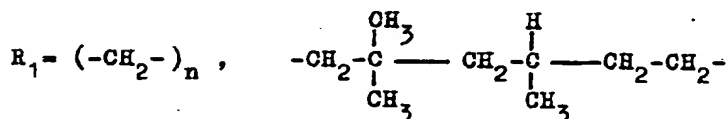
Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Formkörper- und Überzugmassen, dadurch gekennzeichnet, daß bei erhöhter Temperatur

- a) 1,2-Epoxidverbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül  
b) mit Tetrahydropyrimidinen blockierten Diisocyanaten der allgemeinen Formel



worin

m = 0, 1 ; n = 2 - 12 ;



$R_4/R_5$  bzw.  $R_5/R_6$  = gegebenenfalls gemeinsame Ringglieder eines Cycloalkylringes

- $R_2$  = aliphatischer und/oder cycloaliphatischer KW-Rest und  
c) Härtungskatalysatoren umgesetzt werden, wobei b), bezogen auf die Gesamtmasse in Mengen von 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 6 - 12 Gew.-% und c), bezogen auf a), zu 0,05 - 10 Gew.-% eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Härter/Epoxid-Gemische eignen sich also sehr gut zur Herstellung von lagerstabilen, in der Hitze härtbaren Preßmassen und Einkomponenten-Einbrennlacken. Besonders geeignet sind sie für die Beschichtung von Großrohren und metallischen Behältern. Die bisher zur Beschichtung von Großrohren angewandten härtbaren Epoxidharzmassen haben den Nachteil, daß sie nicht wärmebeständig sind und bei Beschädigung des Überzuges eine Einwirkung von warmen Alkalilaugen



- 5 -

O.2.3611-H

oder h ißem Wass r bzw. Heißdampf zu einem Haftverlust an der Grenzfläche Stahl/Epoxidharzbeschichtung infolge Unterwanderung der Schicht führt. Diese Empfindlichkeit gegen Alkalien ist auch bei Bauvorhaben, bei 5 denen stets Kalk, Zement u.ä. zugegen ist, von Bedeutung. Außerdem enthält die Beschichtung oftmals Poren, d.h. Mikrohöhlräume, die sich bis zum metallischen Substrat ausdehnen. Mit den erfindungsgemäßen mit Tetrahydropyrimidinen blockierten Diisocyanat /Epoxid-Gemischen können Rohre und Behälter mit einer 10 dauerhaften Beschichtung versehen werden, die die genannten Nachteile nicht aufweist.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen heißhärtbaren Gemische in Frage kommenden Härter sind mit Tetrahydropyrimidinen blockierte Diisocyanate. Die Zusammensetzung der diesen Härtern zugrunde- 15 liegenden Diisocyanate ist nicht kritisch. Ausgangsverbindungen, die sich zur Verkappung mit Tetrahydropyrimidinen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Härter eignen, sind z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Bd. 14/2 S. 61-70, bzw. Annalen der Chemie 562, S. 75 - 136 (W. Siefken) aufgeführt. Genannt 20 werden 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat-1,6, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-3-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2,4-(2,4,4)-Trimethylhexamethylen-diisocyanat-1,6 und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat.

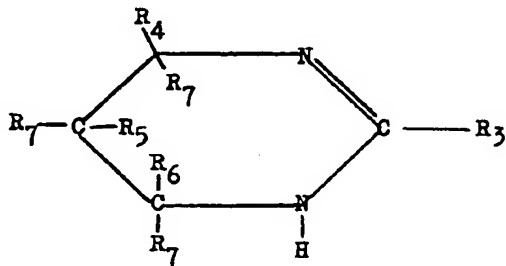
Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zu- 25 gänglichen Diisocyanate, z.B. Hexamethylen-diisocyanat-1,6, Isophorondiisocyanat, 2,4-(2,6)-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 2,2,4-(2,4,4)-Trimethylhexamethylen-diisocyanat-1,6.

In einer ersten Ausführungsform zur Herstellung der erfindungs- 30 gemäßen Härter werden Polyisocyanate, spez. Diisocyanate, ohne weitere Modifizierung mit nachfolgend beschriebenen Tetrahydropyrimidinen so umgesetzt, daß die NCO-Gruppen vollständig blockiert werden. Gemäß einer zweiten Ausführungsform zur Herstellung der erfindungsgemäßen Härter, wird diese Reaktion des Isocyanats

mit dem Blockierungsmittel mit einer Kettenverlängerung der-  
gestalt kombiniert, daß die Polyisocyanate mit einer unterschüs-  
sigen Menge eines di- oder trifunktionellen Kettenverlängerungs-  
mittels modifiziert werden, wobei diese Modifizierung von und/oder  
5 während und/oder nach der Blockierung der überschüssigen Isocyanat-  
gruppen mit dem Blockierungsmittel stattfindet. Bei den di- oder  
trifunktionellen Kettenverlängerungsmitteln handelt es sich um  
Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 60 - 250, welche  
2 - 3 Hydroxylgruppen aufweisen. Beispiele derartiger mehrwertig-  
10 er Alkohole sind Äthylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6,  
Diäthylenglykol, Trimethylpropan usw.. Falls die Umsetzung  
der Polyisocyanate mit dem Kettenverlängerungsmittel vorgenommen  
wird, werden die Reaktionspartner bei Temperaturen von 20 - 150 °C,  
vorzugsweise 80 - 120 °C miteinander so zur Reaktion gebracht, daß  
15 zu jedem Zeitpunkt der Reaktion die Isocyanatgruppen gegenüber  
den Hydroxylgruppen im Überschuß vorliegen.

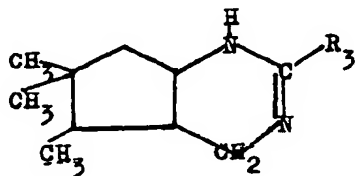
Zur Durchführung der Blockierungsreaktion wird im allgemeinen das  
Polyisocyanat vorgelegt und das Tetrahydropyrimidin bei Temperaturen  
von 0 - 150 °C, vorzugsweise 80 - 120 °C, langsam zugegeben. Die  
20 Reaktion kann in Substanz oder auch in Gegenwart geeigneter Lösungs-  
mittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind z.B.  
Benzol, Toluol, Dimethylformamid, Ketone wie Aceton, Cyclohexanon,  
Methylisobutylketon. Die Reaktionsmischung wird so lange bei den  
angegebenen Temperaturen gehalten, bis der NCO-Gehalt der Reaktions-  
25 mischung unter 0,5 Gew.-% NCO gesunken ist.

Als Blockierungsmittel des erfindungsgemäßen Verfahren kommen  
Tetrahydropyrimidine der folgenden Formel zum Einsatz:



$R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ : gleich oder verschieden, H, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl, Heterocyclen,  $-N(R_3)_2$ , Nitrogruppen, Ketogruppen, Estergruppen, Carbonamidgruppen

Besonders bevorzugt beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende  
5 Blockierungsmittel sind Verbindungen der Formel:



$R_3$ : H, Alkyl, Aryl

Die erfindungsgemäßen Formmassen werden durch Mischen der vor-  
stehenden mit Tetrahydropyrimidinen verkappten Diisocyanate mit  
10 den 1,2-Epoxidverbindungen hergestellt, die mehr als eine Epoxid-  
gruppe pro Molekül enthalten. Geeignet hierfür sind die Epoxide  
mehrfach-ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Vinylcyclohexen,  
Dicyclopentadien, Cyclohexadien, Cyclododecadien, Cyclododecatrien,  
Isopren, 1,5-Hexadien, Butadien, Polybutadiene, Divinylbenzole  
15 und dergl.), Epoxyäther mehrwertiger Alkohole (Äthylen-, Propylen-  
und Butylenglykole, Polyglykole, Thiodiglykole, Glycerin,  
Pentaerythrit, Sorbit, Polyvinylalkohol, Polyallylalkohol u.ä.),  
Epoxyäther mehrwertiger Phenole (Resorcin, Hydrochinon, Bis-  
(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-methan,  
20 Bis-(4-hydroxy-3,5-di-chlorphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxy-3,5-  
dibromphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxy-3,5-difluorphenyl)-methan,  
1,1-Bis-(4-hydroxy-phenyl)-äthan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,2-Bis-(4-hydroxy-3-chlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-  
dichlorphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-methan, Bis-  
25 (4-hydroxy-phenyl)-diphenylmethan, Bis-(4-hydroxy-phenyl)-4'-  
methylphenyl-methan, 1,1-Bis(4-hydroxy-phenyl)-2,2,2-trichloräthan,  
Bis-(4-hydroxyphenyl)-(4-chlorphenyl)-methan, 1,1-Bis-(4-hydroxy-  
phenyl)-cyclohexan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexylmethan,  
4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2'-Dihydroxydiph nyl, 4,4'-Dihydroxydi-  
phenylsulfon sowie deren Hydroxyäthyläth r u.ä.,

~~8~~

O.Z. 3611-H

5- und N-haltige Epoxide (N,N-Diglycidylanilin, N,N'-Dimethyldiglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, Tri-glycidylisocyanurat) sowie Epoxide, welche nach üblichen Verfahren aus mehrfach-ungesättigten Carbonsäuren oder einfach-ungesättigten Carbonsäureestern ungesättigter Alkohole hergestellt worden sind, Glycidylester, Polyglycidylester, die durch Polymerisation oder Mischpolymerisation von Glycidylestern ungesättigter Säuren gewonnen werden können. Ebenso wie die vorstehenden reinen Epoxide können deren Gemische mit Monoepoxiden, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln oder Weichmachern, nach dem vorliegenden Verfahren umgesetzt werden. So können beispielsweise die folgenden Monoepoxide im Gemisch mit den vorgenannten Epoxidverbindungen verwendet werden: epoxidierte einfach-ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Butylen-, Cyclohexen-, Styroloxid u.ä.), halogenhaltige Epoxide, wie z.B. Epichlorhydrin, Epoxiäther einwertiger Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Butyl-, 2-Äthyl-hexyl-, Dodecylalkohol u.a.), Epoxiäther einwertiger Phenole), Glycidylester ungesättigter Carbonsäuren, epoxidierte Ester von ungesättigten Alkoholen bzw. ungesättigten Carbonsäuren sowie die Acetale des Glycidaldehyds.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen kann auch ein Teil der erfindungsgemäßen mit Tetrahydropyrimidinen blockierten Diisocyanate durch andere bekannte "Härter", z.B. Polyamine, Polyamide, Aminoamide, Polyaminoamide und Dicyandiamid ersetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen erfolgt durch Mischen der mit Tetrahydropyrimidinen blockierten Diisocyanate mit den 1,2-Epoxidharzen bzw. 1,2-Epoxidverbindungen und Formgebung nach bekannten Verfahren und wird in den Beispielen noch weiter erläutert. Es lassen sich sowohl Formkörper als auch Überzüge und Imprägnierungen damit herstellen.

Die mit Tetrahydropyrimidinen blockierten Diisocyanate der vorliegenden Erfindung sind ausgesprochene Heißhärter, d.h. die eigentliche Härtung bzw. Vernetzung erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen von über 140 °C, vorzugsweise zwischen 150 - 200 °C.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper und Überzüge kann gegebenenfalls durch Zusätze von beschleunigend wirkenden Stoffen, z.B. aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Phenole, insbesondere der Aminophenole, der ein- oder mehrwertigen Alkohole oder auch durch Verbindungen, wie Mercaptoverbindungen, Thioäther, Dithioäther oder Verbindungen mit Stickstoff-Kohlenstoff-Schwefel-Gruppierungen oder Sulfoxydgruppen verkürzt werden. Weiterhin geeignet sind Salze der Rhodanwasserstoffsäure, insbesondere in Form von Komplexverbindungen.

15 Derartige Verbindungen sind z.B.:

$\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{Mg}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$ ,  
 Pyridin ·  $\text{HSCN}$ , Chinolin ·  $\text{HSCN}$ , Anilin ·  $\text{HSCN}$ , o- und p-Toluidin ·  
 $\text{HSCN}$ , Guanidin ·  $\text{HSCN}$ ,  $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ ,  
 $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ ,  $2 \text{KSCN} \cdot [(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ ,  $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{Pyridin})_4$ ,  
 20  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot (\text{SCN})_2$ , sowie  $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_3 \cdot \text{KSCN}$ .

Die Menge des zugesetzten Beschleunigers kann in einem weiten Bereich variiert werden. In der Regel werden Beschleunigermengen im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Epoxid, angewandt, doch können bisweilen auch  
 25 kleinere oder größere Zusätze besonders vorteilhaft sein.

BAD ORIGINAL

130034/0099

Die Härtungsbeschleuniger können sowohl dem Gemisch als auch dem Epoxid oder dem Härter in Form von Festsubstanz, Dispersion oder auch in Lösung zugegeben werden.

Selbstverständlich können auch noch Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, 5 Flexibilisatoren, Lösungsmittel und sonstige Zusätze zugesetzt werden. Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß für das intensive Einmischen der genannten Zusätze infolge des verlängerten Verarbeitungszeitraumes genügend Zeit zur Verfügung steht.

10 Die Herstellung der Mischungen erfolgt nach bekannten Methoden, z.B. durch Kneten auf der Friktionswalze, in Knetern und Extrudern. In manchen Fällen ist auch die Mischung in Lösung zweckmäßig.

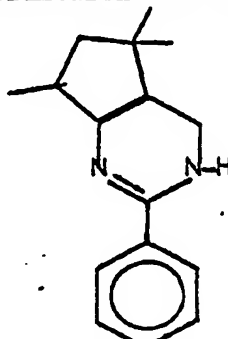
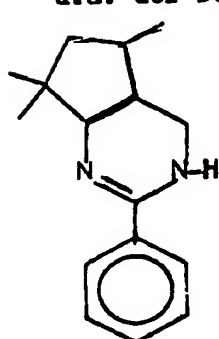
Die erfindungsgemäß verwendeten Stoffe besitzen große Vorteile bei Verarbeitungsverfahren und der Lagerstabilität bei erhöhten 15 Temperaturen.

#### Beispiel 1

##### 1a Herstellung des isomeren Tetrahydropyrimidingemisches aus TMCPD und Benzoesäureester (Verbindung A)

1574 Gew.-T. Benzoesäuremethylester wurden zu 3125 Gew.-T. eines Isomerengemisches aus 1-Amino-2-aminomethyl-3,3,5 bzw. 20 3,5,5-trimethylcyclopentan (TMCPD) in einen Reaktor eingefüllt und unter Rühren auf 190 °C aufgeheizt und zur Reaktion gebracht. Es stellte sich ein Druck von ca. 9 bar ein. Das Reaktionsgemisch wurde 2,5 h bei der Temperatur von 190 °C gehalten. 25 Anschließend wurde der Druck entspannt und der Überschuß an TMCPD und die Abspaltprodukte Alkohol und Wasser abdestilliert. Durch Destillation im Ölpumpenvakuum (0,5 Torr) ließ sich im Temperaturbereich von 158 °C bis 170 °C ein

Isomerengemisch verschiedener bicyclischer Tetrahydropyrimidine  
u.a. der folgenden Strukturen isolieren (Verbindung A):



(Verbindung A)

Das Produkt ist gelb gefärbt und hochviskos (bei Raumtemperatur).

- 5 Ausbeute: 2430 Gew.-T. = 87 % bez. auf umgesetzten Ester  
mmol  $\text{NH}_2/\text{g}$ : 4,11 (Theorie: 4,13)  
Molgewicht: 243,3 (Theorie: 242)

| C <sub>gef.</sub> | C <sub>theor.</sub> | H <sub>gef.</sub> | H <sub>theor.</sub> | N <sub>gef.</sub> | N <sub>theor.</sub> |
|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| 79,13 %           | 79,34 %             | 9,30 %            | 9,09 %              | 11,75 %           | 11,57 %             |

#### 10 1b Herstellung des Härters

- Zu einer Mischung aus 222 Gew.-T. Isophorondiisocyanat (IPDI) und 300 Gew.-T. wasserfreiem Aceton wurden bei Raumtemperatur langsam 484 Gew.-T. der Verbindung A, die in 500 Gew.-T. wasserfreiem Aceton gelöst waren, zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe von Verbindung A wurde eine Stunde bei 50 °C erhitzt. Das Aceton wurde abdestilliert. Die letzten Reste an Aceton wurden durch Trocknung des Reaktionsprodukts bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank entfernt. Das mit der Tetrahydropyrimidin-Verbindung A blockierte IPDI ist ein schwach gelbliches Pulver mit einem Schmelzbereich von 85 - 98 °C, Erweichungspunkt (DTA) 67 - 75 °C.
- 15
- 20

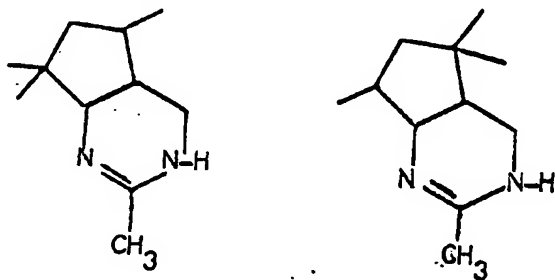
1c Herstellung der Formkörper- bzw. Überzugsmasse

8,5 Gew.-T. des so hergestellten blockierten IPDI wurden mit 91,5 Gew.-T. eines Glycidyläthers auf Bisphenol A-Basis, dessen Epoxidwert 0,102 betrug, auf einer Friktionswalze intensiv bei 80 °C vermischt (5 Minuten). Die Gelierzeit dieses Gemisches betrug ca. 200 Sekunden bei 200 °C. Sie veränderte sich auch nach 24 h Lagerung bei 50 °C nicht. Die aus diesem mit Verbindung A blockierten Isophorondiisocyanat/Epoxid-Gemisch hergestellten Formkörper, die 20 Minuten bei 180 °C gehärtet wurden, waren sehr hart, durchsichtig und hatten eine glatte Oberfläche. Sie erwiesen sich gegen organische Lösungsmittel als beständig.

Beispiel 2

a) Herstellung des Tetrahydropyrimidin-Isomerengemisches aus  
TMCPD und Essigester (Verbindung B)

1248 Gew.-T. eines Isomerengemisches aus TMCPD wurden mit 216 Gew.-T. Essigsäureäthylester vermischt und unter guter Rührung in einem Reaktor auf 190 °C aufgeheizt. Die Reaktionsdauer betrug 2,5 Stunden. Nach dieser Zeit wurde der Diaminüberschuß zusammen mit den Abspaltprodukten Äthanol und Wasser abdestilliert. Im Vakuum bei 0,1 Torr ließ sich in einem Temperaturbereich von 100 - 119 °C ein Isomerengemisch mit Tetrahydropyrimidinstruktur in einer Ausbeute von 76 % (= 335 Gew.-T.) destillieren. Das zähflüssige, gelbe Produkt enthielt u.a. Verbindungen folgender Formel:



(Verbindung B)



Die C, H, N-Analyse ergab folgende Werte:

|                     |               |
|---------------------|---------------|
| gefunden: % C 73,13 | theor.: 73,33 |
| % H 10,89           | 11,11         |
| % N 15,75           | 15,56         |

5     Amin-Äquivalentgewicht: 183 (Theorie: 180)

b) Herstellung des Härters

10     Zu 360 Gew.-T. der Verbindung B wurden 222 Gew.-T. IPDI so eingetropft, daß die Temperatur im Reaktionskolben nicht über 120 °C anstieg. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung 3 h bei 120 °C gehalten. Diese Bedingungen reichten für eine nahezu vollständige Umsetzung (NCO-Gehalt des Reaktionsprodukts < 0,4 %). Das Reaktionsprodukt ist ein farbloses Pulver mit einem Schmelzbereich von 95 - 104 °C.

15   c) Herstellung der Formkörper- bzw. Überzugsmasse

20     7 Gew.-T. des in 2a hergestellten Härters wurden mit 93 Gew.-T. eines Glycidyläthers auf Bisphenol A-Basis, dessen Epoxidwert 0,102 betrug, bei 80 °C in einem Doppelschneckenextruder innig miteinander gemischt. Der Knetwiderstand dieses Gemisches, gemessen im Brabender-Plastographen, betrug bei 80 °C 1,40 kpm. Nach 4 Wochen Lagerung wurde ein Wert von 1,45 kpm gemessen. Die aus diesem Material durch Spritzguß hergestellten Formkörper waren nach einer Härtezeit von 5 Minuten bei 200 °C sehr schlagfest und formbeständig.

BAD ORIGINAL

130034/0099

Beispiel 3

50 Gew.-T. der in Beispiel 1c hergestellten Formkörper bzw. Überzugsmasse aus Epoxidharz/Härter-Gemisch wurden in 50 Gew.-T. Isophoron gelöst. Die Viskosität dieser Lösung betrug bei 25 °C 980 mPa.s. Die Viskosität stieg nach einer Lagerzeit von 3 Monaten auf 1120 mPa.s. Die Lösung wurde auf Stahlbleche aufgetragen; die nach Ablüften erhaltene Schicht wurde 5 Minuten auf 200 °C erhitzt. Der Film hatte einen ausgezeichneten Verlauf, war hart und flexibel und war beständig gegenüber Aceton. Bei einer Schichtdicke von 30 - 40 µ betrug die Pendelhärte nach König 170 sec, die Tiefung nach Erichsen 10,2 mm.

Beispiel 4a) Herstellung eines IPDI/Diäthylenglykol-Addukts

Zu 444 Gew.-T. IPDI wurden bei 80 °C unter guter Rührung 106 Gew.-T. Diäthylenglykol langsam zugegeben. Nach erfolgter Diäthylenglykolzugabe wurde noch 2 h bei 80 °C erhitzt. Der NCO-Gehalt des IPDI-Diäthylenglykol-Addukts betrug dann 15,1 %.

b) Herstellung des Härters

Zu 550 Gew.-T. des in 4a hergestellten Addukts aus 2 Mol IPDI und 1 Mol Diäthylenglykol wurden bei 120 °C portionsweise 360 Gew.-T. der Verbindung B so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 130 °C anstieg. Nach Beendigung der Zugabe des Tetrahydropyrimidins wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 130 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist ein blaßgelbes Pulver mit einem Schmelzbereich von 103 - 113 °C.

c) Herstellung der Formkörper- bzw. Überzugsmasse

8,2 Gew.-T. des in 4b hergestellten Härters wurden mit 91,8 Gew.-T. eines Glycidyläthers auf Bisphenol A-Basis

mit einem Epoxidwert von 0,102 im Doppelschneckenextruder bei 80 °C gemischt. Der Knetwiderstand dieses Gemisches, gemessen im Brabender-Plastographen, betrug bei 80 °C 1,5 kpm. Nach 24 h Lagerung bei 40 °C wurde ein Wert von 1,6 kpm gemessen.

## 5 Beispiel 5

### a) Herstellung des Härters

10 Zu 550 Gew.-T. des im Beispiel 4a beschriebenen Addukts aus 2 Molen IPDI und 1 Mol Diäthylenglykol wurden bei 100 °C 484 Gew.-T. Verbindung A so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 125 °C anstieg. Nach erfolgter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 2 h bei 120 °C erhitzt. In dem so hergestellten Reaktionsprodukt lag der NCO-Gehalt unter 0,4 %. Das Reaktionsprodukt ist ein farbloses Pulver mit einem Schmelzbereich von 89 - 101 °C.

### 15 b) Herstellung der Formkörper- bzw. Überzugsmasse

20 8,9 Gew.-T. der in 5a hergestellten Verbindung wurden mit 91,1 Gew.-T. eines Glycidyläthers auf Bisphenol A-Basis, dessen Epoxidwert 0,102 betrug, auf einer Friktionswalze bei 80 °C innig vermischt. Der Knetwiderstand dieses Gemisches, gemessen im Brabender-Plastographen, betrug bei 70 °C 1,6 kpm. Nach 24 h Lagerung bei 50 °C wurde ein Wert von 1,7 kpm (bei 70 °C) gemessen.